

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002249695 A

(43) Date of publication of application: 06.09.02

(51) Int. Cl

C09D 11/00
B41J 2/01
B41M 5/00

(21) Application number: 2001284835

(22) Date of filing: 19.09.01

(30) Priority: 22.12.00 JP 2000390615

(71) Applicant: KONICA CORP

(72) Inventor: HONDA MARI
FUKUDA MITSUHIRO
IKEMIZU MASARU
MIURA AKIO

(54) INK, WATER DISPERSION OF POLYMER
PARTICLE AND WATER- BASED INK FOR
INK-JET RECORDING

(57) Abstract:

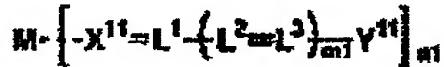
PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare an ink, a water dispersion of a polymer particle and water-base ink for ink-jet recording, each excellent in light resistance of a color image and having an excellent color producibility and color tone.

SOLUTION: The ink comprises a metal complex dyestuff represented by formula (1), (2) or (3) (X^{11} , X^{12} are each a group having an ability of forming a divalent chelate with a metal ion; Y^{11} is an aromatic hydrocarbon ring group or a 5 or 6 member heterocyclic group or $L^6=Y^{14}$; Y^{12} , Y^{13} , Y^{14} are each an aromatic hydrocarbon ring or a 5 or 6 member heterocyclic group; L^1 , L^6 are each methine group or nitrogen atom; L^2 , L^3 , L^4 , L^5 are each methine; M is a metal ion; m_1 , m_2 are each an integer of 0, 1, 2 or 3; n_1 , n_2 , n_3 are each an integer of 1, 2 or 3. X^{11} , Y^{11} , Y^{12} , X^{12} , Y^{13} have more than two groups each capable of forming a hydrogen bond with silanol group and these groups are all same or different from each other. The metal complex dyestuffs are practically insoluble in water and soluble in organic solvents). The groups capable of forming

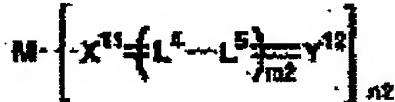
hydrogen bond with silanol groups are preferably sulfonamide group, phosphoric amide group or sulfamide group.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(1)



(2)



(3)



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-249695
(P2002-249695A)

(43)公開日 平成14年9月6日 (2002.9.6)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 9 D 11/00
B 4 1 J 2/01
B 4 1 M 5/00

識別記号

F I
C 0 9 D 11/00
B 4 1 M 5/00
B 4 1 J 3/04デ-マ-コ-ド⁸ (参考)
2 C 0 5 6
E 2 H 0 8 6
1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁)

(21)出願番号 特願2001-284835(P2001-284835)
 (22)出願日 平成13年9月19日 (2001.9.19)
 (31)優先権主張番号 特願2000-390615(P2000-390615)
 (32)優先日 平成12年12月22日 (2000.12.22)
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000001270
 コニカ株式会社
 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 (72)発明者 本多 真理
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
 社内
 (72)発明者 福田 光弘
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
 社内
 (72)発明者 池水 大
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
 社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インク、ポリマー粒子の水分散体及びインクジェット記録用水系インク

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 色画像の耐光性に優れ、良好な色再現性を示し、色調に優れたインク、ポリマー粒子の水分散体及びインクジェット記録用水系インクの提供。

【解決手段】 一般式1、2又は3の金属錯体色素を含有するインク。

(1)

$$M - \left\{ -X^{11} = L^1 - \left\{ L^2 = L^3 \right\}_{m1} Y^{11} \right\}_{n1}$$

(2)

$$M - \left[-X^{11} = \left\{ L^4 - L^5 \right\}_{m2} Y^{12} \right]_{n2}$$

(3)

$$M - \left[-X^{12} - N = M - Y^{13} \right]_{n3}$$

(X¹¹、X¹² は金属イオンと2座の配位結合を形成可能な基。Y¹¹ は芳香族炭化水素環基または5員、6

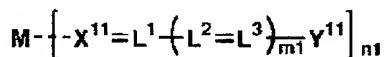
員の複素環基または-L⁶=Y¹⁴、Y¹²、Y¹³、Y¹⁴ は各々芳香族炭化水素環基または5員、6員の複素環基。L¹、L⁶ はメチル基又は窒素原子、L²、L³、L⁴、L⁵ はメチル基。Mは金属イオン、m1、m2は0、1、2又は3の整数、n1、n2、n3は1、2または3の整数。X¹¹、Y¹¹、Y¹²、X¹²、Y¹³ が、シラノール基と水素結合可能な基を2個以上有し、2個以上有する基がすべて同じであっても異なっていても良く、金属錯体色素は実質的に水不溶性で且つ有機溶剤可溶性である。) 上記、シラノール基と水素結合可能な基としては、スルホンアミド基、リン酸アミド基又はスルファミド基が好ましい。

【特許請求の範囲】

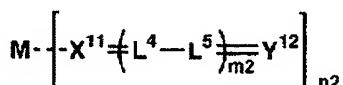
【請求項1】 下記一般式(1)、一般式(2)又は一般式(3)で表される金属錯体色素を含有することを特徴とするインク。

【化1】

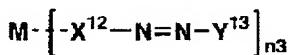
一般式(1)



一般式(2)

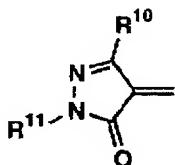


一般式(3)

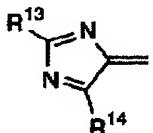


(式中 X^{11} 、 X^{12} は、各々金属イオンと少なくとも2座の配位結合を形成することができる基を表す。 Y^{11} は芳*

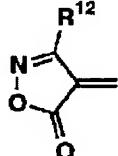
一般式(4)



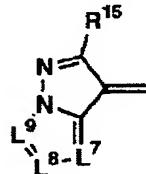
一般式(6)



一般式(5)



一般式(7)



(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は各々水素原子又は一価の置換基を表す。 R^{10} 、 R^{11} の少なくとも1つは一般式(4)の窒素原子と共に、少なくとも2座の配位結合を形成可能な原子の集まりを表す。 R^{12} は一般式(5)の窒素原子と共に少なくとも2座の配位結合を形成可能な原子の集まりを表す。 R^{13} 、 R^{14} の少なくとも1つは一般式(6)の窒素原子と共に、少なくとも2座の配位結合を形成可能な原子の集まりを表す。 L^7 は窒素原子あるいは $-CR^{16}$ を表し、 L^8 は窒素原子あるいは $-CR^{17}$ を表し及び L^9 は窒素原子あるいは

* 香族炭化水素環基または5員、6員の複素環基または $L^6 = Y^{14}$ を表し、 Y^{12} 、 Y^{13} 、 Y^{14} は各々芳香族炭化水素環基または5員、6員の複素環基を表す。 L^1 、 L^6 は各々置換、無置換のメチル基又は窒素原子を表し、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 は各々置換、無置換のメチル基を表す。 M は金属イオンを表し、 $m1$ 、 $m2$ は各々0、1、2又は3の整数を表し、 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ は各々1、2または3の整数を表す。一般式(1)において X^{11} 、 Y^{11} が、一般式(2)において X^{11} 、 Y^{12} が、一般式

10 (3)において X^{12} 、 Y^{13} が、シラノール基と水素結合可能な基を2個以上有し、2個以上有する基がすべて同じであっても異なっていても良く、前記一般式(1)、一般式(2)または一般式(3)で表される金属錯体色素は実質的に水不溶性で且つ有機溶剤可溶性である。)

【請求項2】 前記シラノール基と水素結合可能な基がスルホンアミド基、リン酸アミド基又はスルファミド基であることを特徴とする請求項1に記載のインク。

【請求項3】 前記 X^{11} が下記一般式(4)、(5)、(6)又は(7)で表されることを特徴とする請求項1又は2に記載のインク。

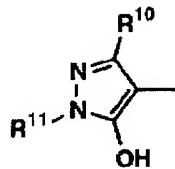
【化2】

一般式(5)

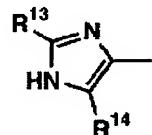
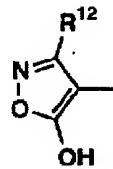
は $-CR^{18}$ を表し、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は水素原子あるいは一価の置換基を表し、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} の少なくとも一つは一般式(7)の窒素原子とともに、少なくとも2座の配位結合を形成可能な原子の集まりを表す。)

【請求項4】 前記 X^{12} が下記一般式(8)、(9)、(10)又は、(11)で表されることを特徴とする請求項1又は2に記載のインク。

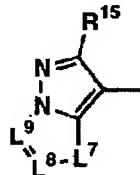
【化3】

3
一般式(8)

一般式(10)

4
一般式(9)

一般式(11)



(式中、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は水素原子又は一価の置換基を表す。R¹⁰、R¹¹の少なくとも1つは一般式(8)の窒素原子と共に、少なくとも2座の配位結合を形成可能な原子の集まりを表す。R¹²は一般式(9)の窒素原子と共に、少なくとも2座の配位結合を形成可能な原子の集まりを表す。R¹³、R¹⁴の少なくとも1つは一般式(10)の窒素原子と共に、少なくとも2座の配位結合を形成可能な原子の集まりを表す。L⁷は窒素原子又は-CR¹⁶ (CR¹⁹)ーを表し、L⁸は窒素原子あるいは-CR¹⁷=を表し、L⁹は窒素原子、または、-CR¹⁸=を表し、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹は水素原子あるいは一価の置換基を表し、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹の少なくとも一つは一般式(11)の窒素原子とともに、少なくとも2座の配位結合を形成可能な原子の集まりを表す。)

【請求項5】前記一般式(1)、(2)又は(3)で表される金属錯体色素を含有することを特徴とするポリマー粒子の水分散体

【請求項6】請求項5に記載のポリマー粒子の水分散体を含有することを特徴とするインクジェット記録用水系インク

【請求項7】前記ポリマー粒子の平均粒径が20~200nmであることを特徴とする請求項6に記載のインクジェット記録用水系インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定(金属錯体)の色素を含有するインク、特定(金属錯体)の色素を含有するポリマー粒子の水分散体、ポリマー粒子の水分散体を含有するインクジェット記録用水系インクに関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録において、特に、色調と色方式は、ピエゾ素子の電気一機械変換により液滴

を圧力吐出させる方式、電気一熱変換により気泡を発生させて液滴を圧力吐出させる方式、静電力により液滴を吸引吐出させる方式等に大別される。

20 【0003】インクジェット用のインクは、たとえば上記から選択される記録方式に適合すること、高い記録画像濃度を有し色調が良好であること、耐光性、耐熱性および耐水性といった色画像堅牢性に優れること、被記録媒体に対して定着が速く記録後にじまないこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性や引火性といった安全性に問題がないこと、安価であること等が要求される。

【0004】このような観点から、種々のインクが提案、検討されているが、前記要求の多くを同時に満足するようなインクはいまだ開発されていない。

【0005】イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックを用いたカラー画像記録においては、たとえばC. I. インデックスに記載されている従来から公知のC. I. ナンバーを有する染料、顔料が広く検討されてきた。

【0006】C. I. アシッドレッド52のようなキサンテン系、C. I. ダイレクトレッド20のようなアゾ系の水溶性染料を使用したものが知られているが、前者は耐光性のような堅牢性に問題を有し、後者は色調の鮮明性に欠けるといった色再現性に問題があった。

40 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、色画像の耐光性に優れ、色調に優れたインク、ポリマー粒子の水分散体及びインクジェット記録用水系インクを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0009】1. 前記一般式(1)、一般式(2)又は一般式(3)で表される金属錯体色素を含有することを特徴とするインク。

【0010】2. 前記シラノール基と水素結合可能な基がスルホンアミド基、リン酸アミド基又はスルファミド基であることを特徴とする前記1に記載のインク。

【0011】3. 前記X¹¹が前記一般式(4)、(5)、(6)又は(7)で表されることを特徴とする前記1又は2に記載のインク。

【0012】4. 前記X¹²が前記一般式(8)、(9)、(10)又は(11)で表されることを特徴とする前記1又は2に記載のインク。

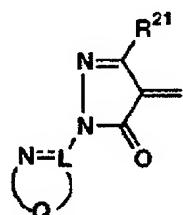
【0013】5. 前記一般式(1)、(2)又は(3)で表される金属錯体色素を含有することを特徴とするポリマー粒子の水分散体

6. 前記5に記載のポリマー粒子の水分散体を含有することを特徴とするインクジェット記録用水系インク

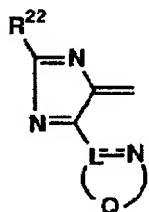
7. 前記ポリマー粒子の平均粒径が20～200nmであることを特徴とする前記6に記載のインクジェット記録用水系インク。

【0014】以下、本発明を更に詳細に述べる。一般式*

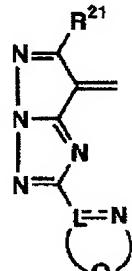
一般式(12)



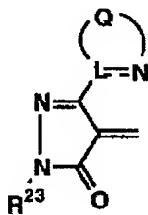
一般式(15)



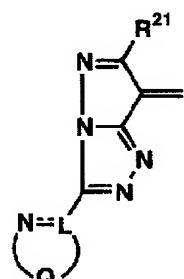
一般式(18)



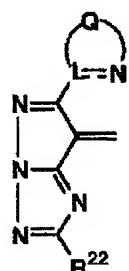
一般式(13)



一般式(16)



一般式(19)



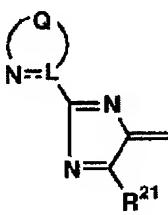
* (1) 及び一般式(2)において、X¹¹は、金属イオンと少なくとも2座の配位結合を形成可能な構造で、一般式(1)及び一般式(2)として色素を形成できるものなら何でもよく、例えば、5-ピラゾロオン、イミダゾール、ピラゾロピロール、ピラゾロイミダゾール、ピラゾロトリアゾール、ピラゾロテトラゾール、バルビツール酸、チオバルビツール酸、ローダニン、ヒダントイン、チオヒダントイン、オキサゾロン、イソオキサゾロン、インダゾリジン、ピラゾリジンジオン、オキサゾリジンジオン、ヒドロキシピリドンまたはピラゾロピリドンが好ましい。

【0015】X¹¹としては下記一般式(12)～(19)で表されるものが特に好ましい。X¹²としては下記一般式(20)～(27)で表されるものが特に好ましい。

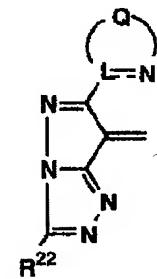
【0016】

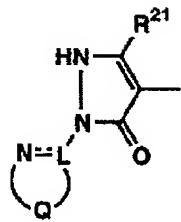
【化4】

一般式(14)

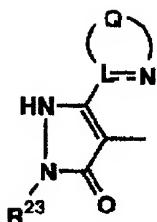
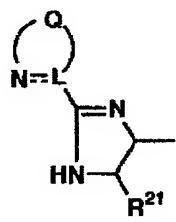


一般式(17)

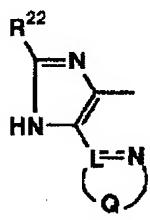


一般式(20)⁷

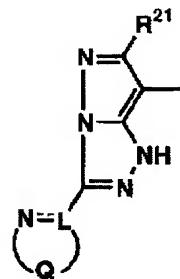
一般式(21)

一般式(22)⁸

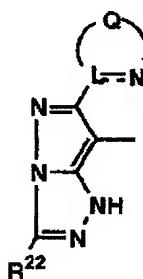
一般式(23)



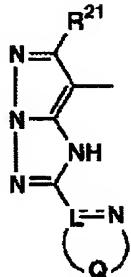
一般式(24)



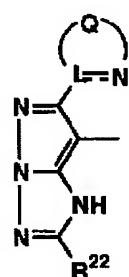
一般式(25)



一般式(26)



一般式(27)



【0018】式中、R²¹、R²²、R²³は各々水素原子、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子）又は一価の置換基（例えばアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アシルアミノ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、）を表し、R⁷は水素原子又は一価の置換基（例えばアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アシルアミノ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、）を表す。Lは炭素原子又は窒素原子を表し、QはLとともに含窒素複素環を形成する原子を表す。

【0019】QがLとともに形成することのできる含窒素複素環としては、ピロール環、ピロリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ナフタレン環、ベンゾフラン環、インドール環、ベンゾチオフェン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンズオキサゾール環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、クマリン環、クロモン環、3H-ピロール環、3H-ピロリジン環、オキサゾリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、3H-インドール環、インダンジオン環等を挙げることができる。

40

【0020】前記一般式（1）、一般式（2）、一般式（3）において、Y¹¹、Y¹²、Y¹³の好ましい具体例としては、ベンゼン環、フラン環、ピロール環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ナフタレン環、ベンゾフラン環、インドール環、ベンゾチオフェン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンズオキサゾール環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、クマリン環、クロモン環、3H-ピロール環、3H-ピロリジン環、オキサゾリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、3H-インドール環、インダンジオン環等を挙げることができる。

50

【0021】これらの環は更に他の炭素環（例えばベンゼン環）や複素環（例えばピリジン環）と縮合環を形成してもよい。環上の置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アシルアミノ基、アルコキシ基、ヒドロキシル

基、ヒドロキシル基の塩、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子等であり、それらの基は更に置換されていても良い。

【0022】一般式(1)、(2)、(3)において、 X^{11} 、 Y^{11} 、 Y^{12} 、 X^{12} 、 Y^{13} は、被記録媒体中のシラノール基と水素結合可能な基を2個以上有し、2個以上有する基がすべて同じであっても異なっていても良い。

【0023】上記、被記録媒体中のシラノール基と水素結合可能な基としては、スルホンアミド基、リン酸アミド基又はスルファミド基が本発明の効果をより奏する点で好ましい。

【0024】前記ヒドロキシル基の塩は、下記一般式(28)で表される。

一般式(28)

$-O^- M^+$

式中、 M^+ は、1価の有機又は無機のカチオンを表し、無機のカチオンとして好ましくはナトリウム、カリウムのカチオンが挙げられる。

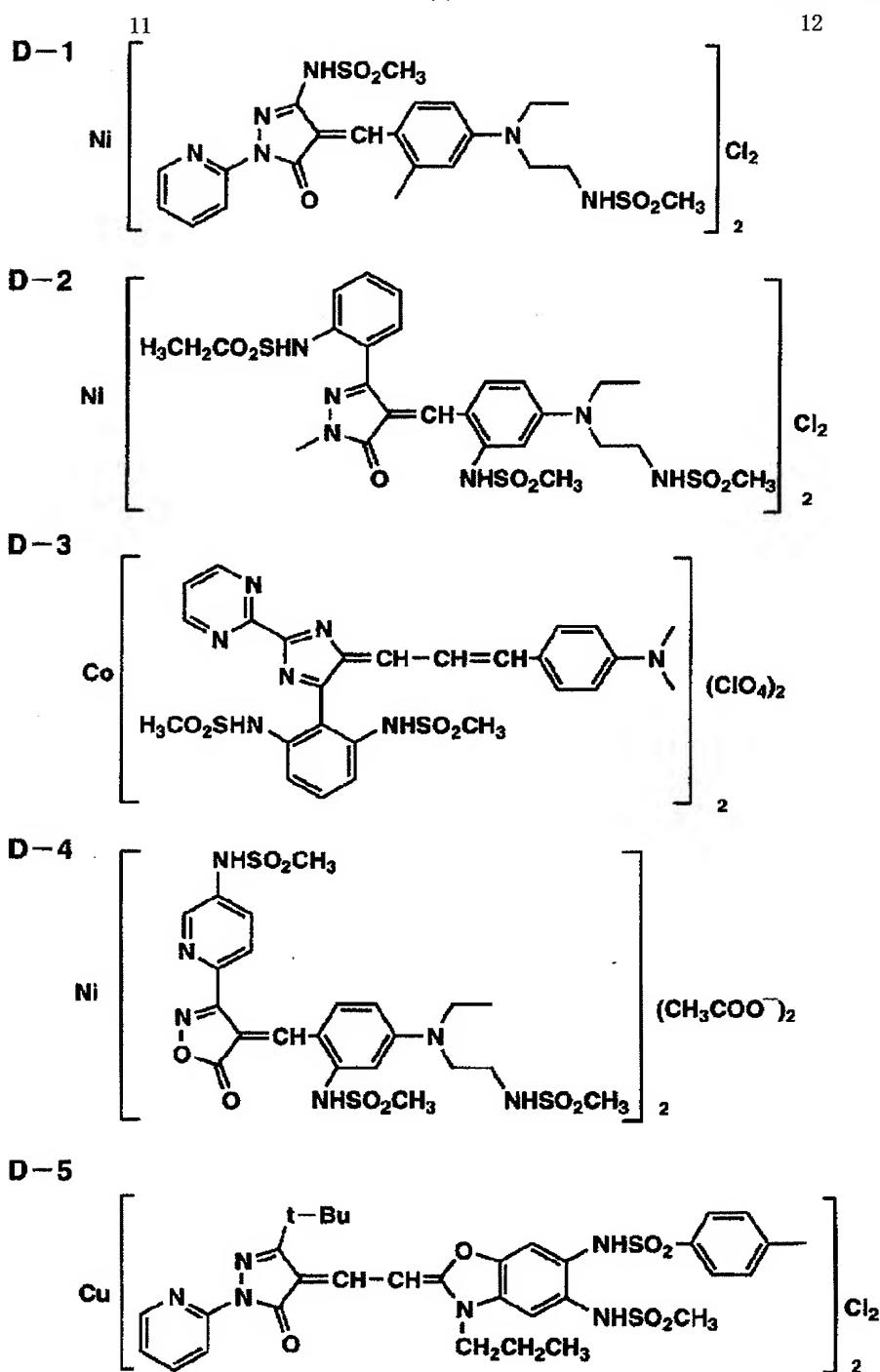
【0025】有機のカチオンとしては有機塩基のプロトン付加体もしくは4級アンモニウムカチオンが好ましく、有機塩基として好ましくはアルキルアミン(例え

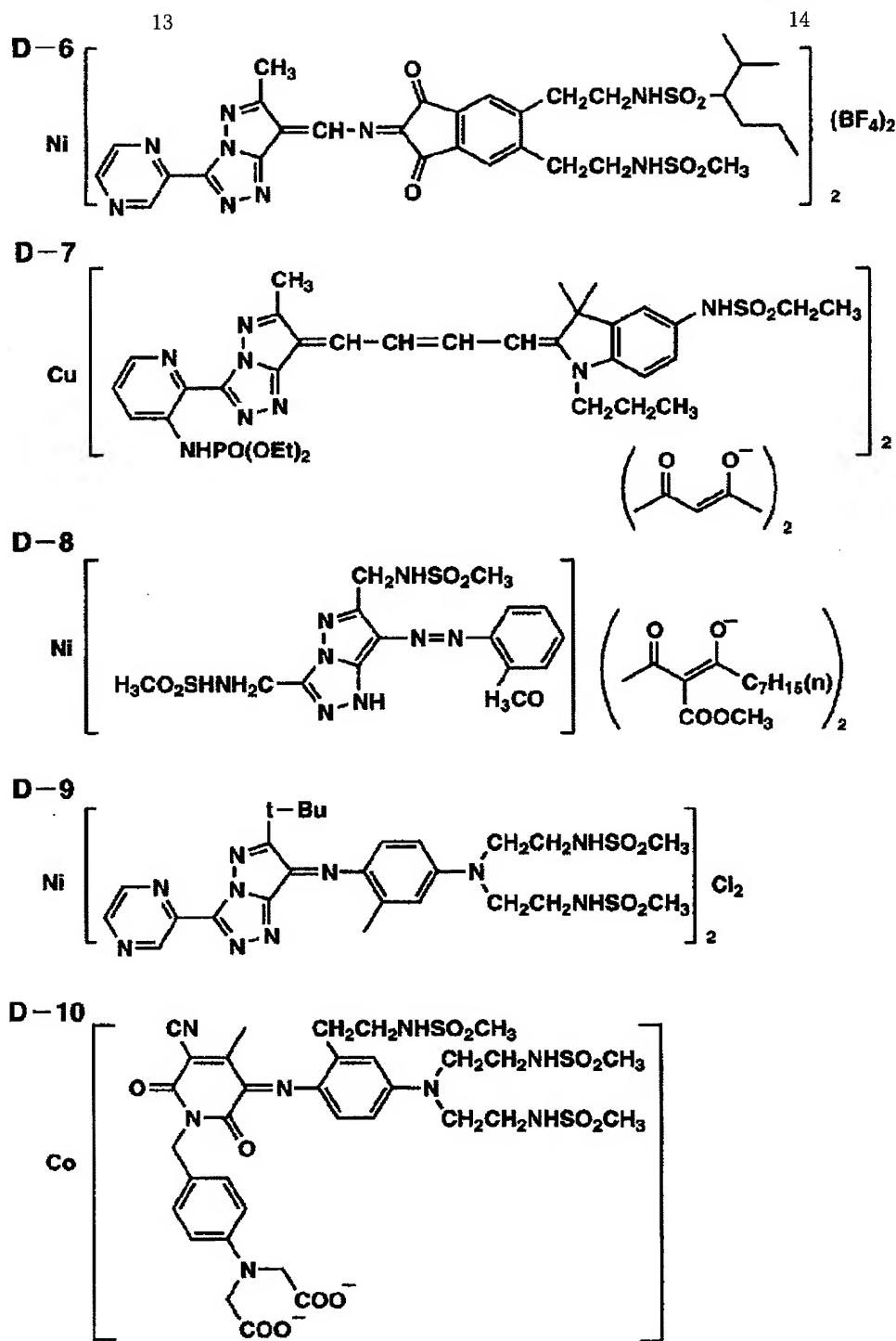
ば、メチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなど)、アリールアミン(例えば、アニリン、ジフェニルアミン、N、N-ジメチルアニリンなど)、アミジン類(ベンズアミジン、アセトアミジン、1,5-ジアズビシクロ(4,3,0)-5-ノネン、1,8-ジアズビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセンなど)、グアニジン類(例えばテトラメチルグアニジン、ジフェニルグアニジンジメチルジフェニルグアニジン、ジピペリドグアニジン、ビスグアニジンなど)、含窒素複素環化合物(例えば、ピリジン、キノリン、イミダゾール、ピロリジン、モルホリン、4-N、N-ジメチルアミノピリジンなど)が挙げられる。4級アンモニウムカチオンとしては例えばテトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムなどのカチオンが挙げられる。

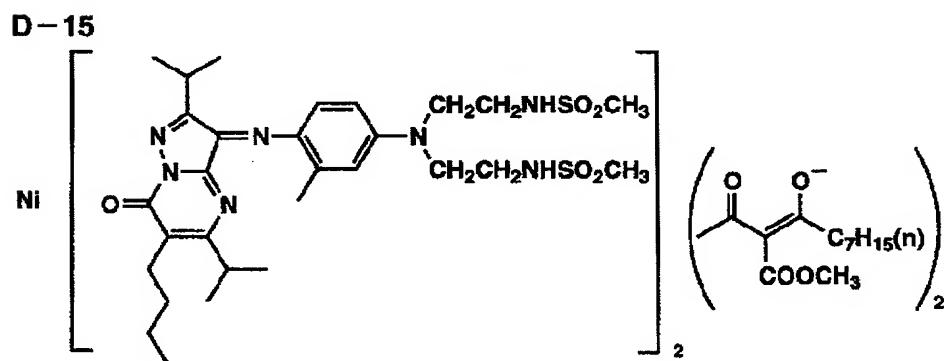
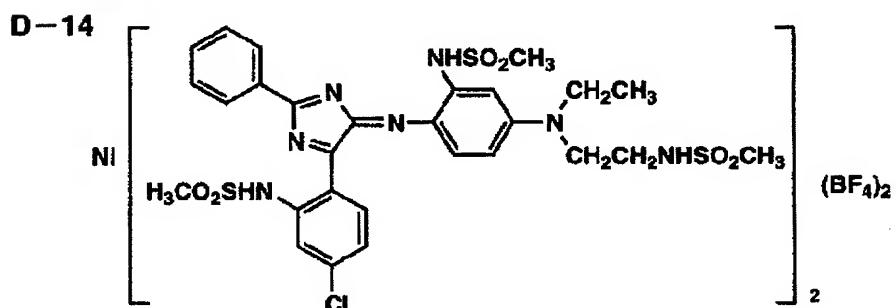
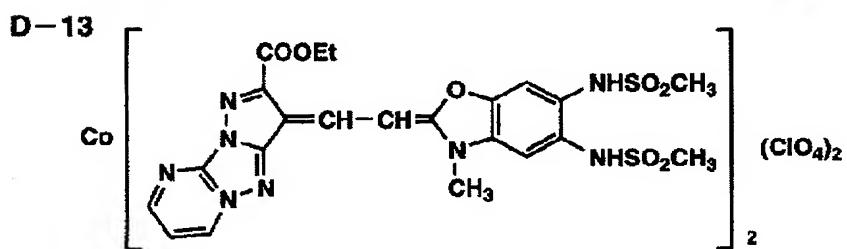
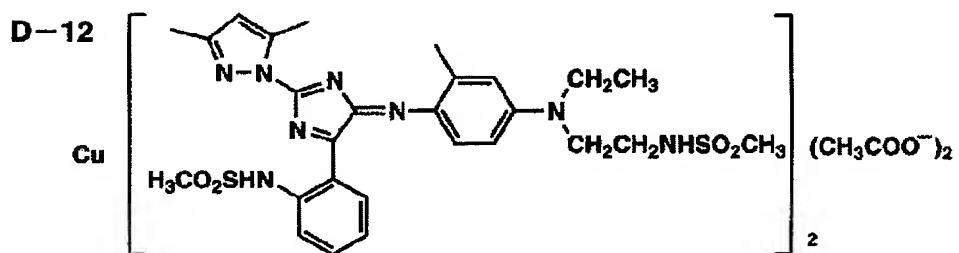
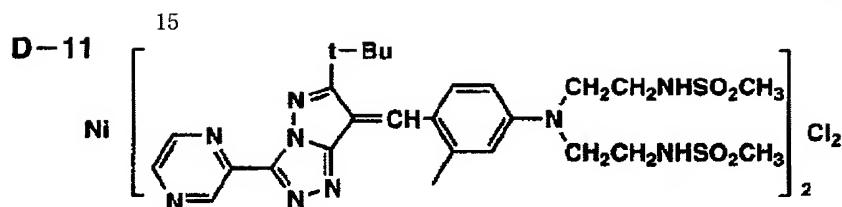
【0026】以下に前記一般式(1)、一般式(2)及び一般式(3)で表わされる色素の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

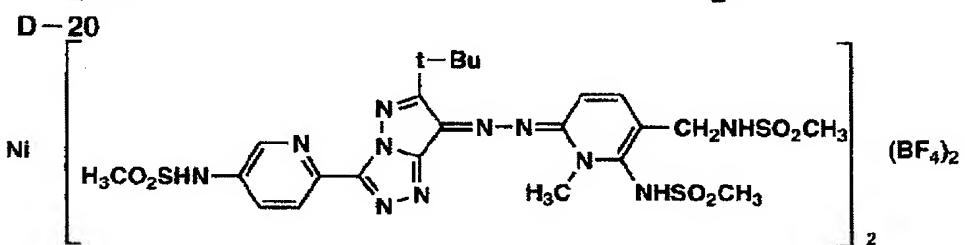
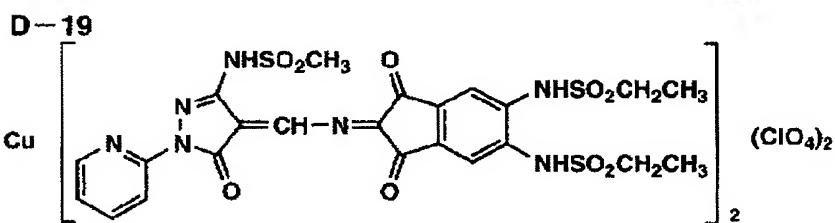
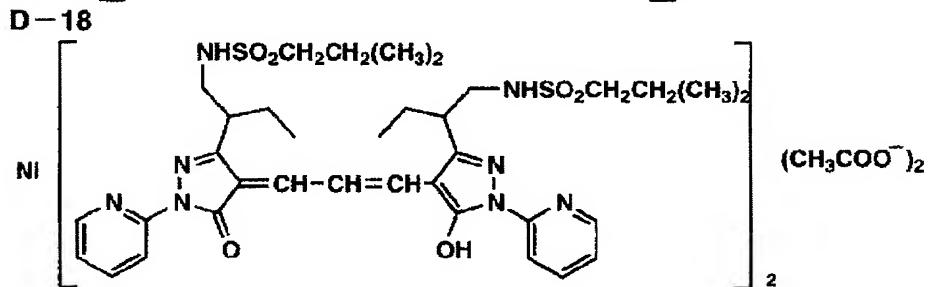
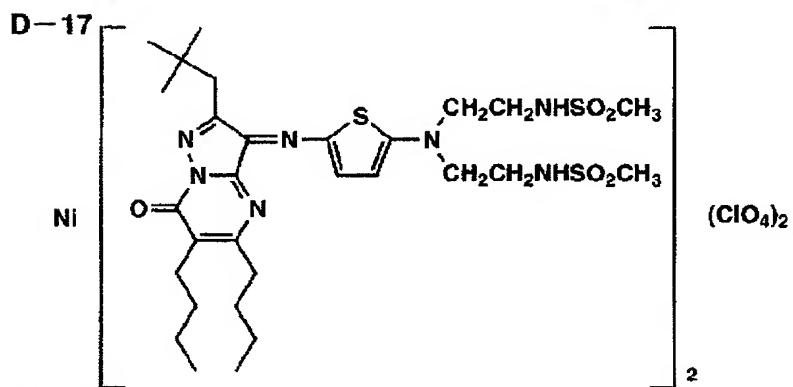
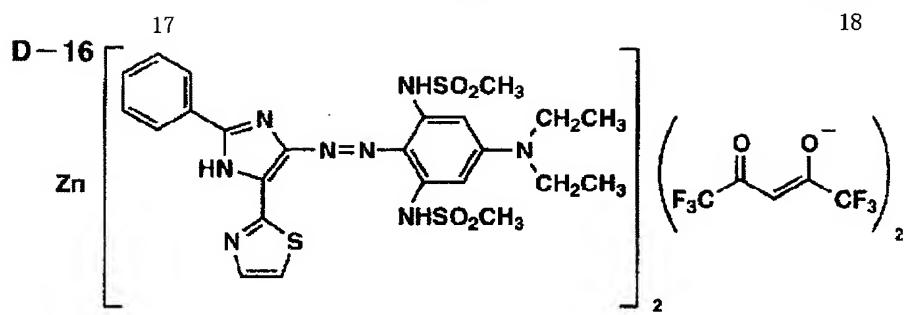
【0027】

【化6】





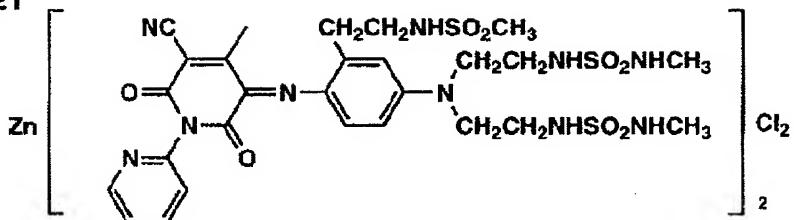




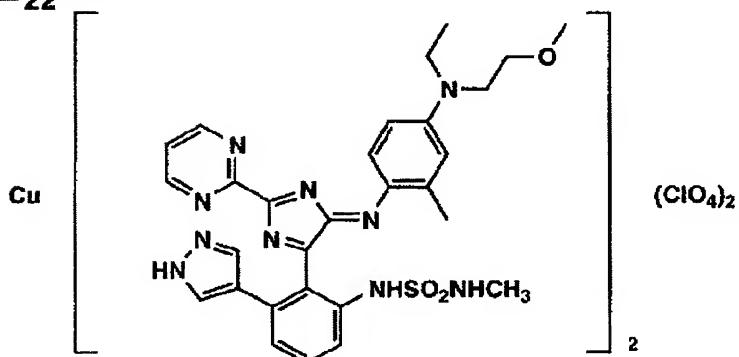
19

20

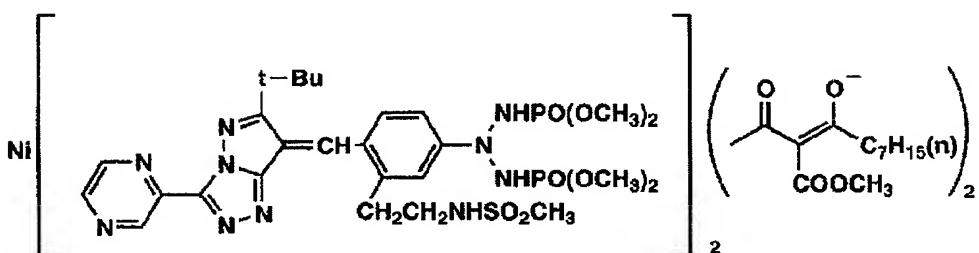
D-21



D-22



D-23



【0032】本発明の一般式(1)、一般式(2)及び一般式(3)で表わされる金属錯体色素が実質的に水不溶性とは、水に対する溶解度が0.1質量%以下を表し、0.01質量%以下であることがより好ましい。実質的に有機溶剤可溶性とは、有機溶剤に対する溶解度が1.0質量%以上であることを表す。有機溶剤としては具体的に、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフランなどが挙げられ、好ましくは酢酸エチルが挙げられる。

40

【0033】次ぎに、本発明の一般式(1)、(2)及び(3)の色素の合成例を示す。

合成例1 (例示色素D-11の合成)

【0034】

【化11】

【0035】200mlナスフラスコ中に化合物(a)5.0g、化合物(b)9.0g及びトルエン120mlを入れ、ピペリジン1.76gを加えて3時間加熱還流する。その後室温まで冷却すると、赤色の結晶が析出した。析出物をろ別し、エタノールで洗浄し、赤色の結晶9.5g(化合物(c))を82%の収率で得た。NMRスペクトル及びmassスペクトルにより目的物であることを確認した。

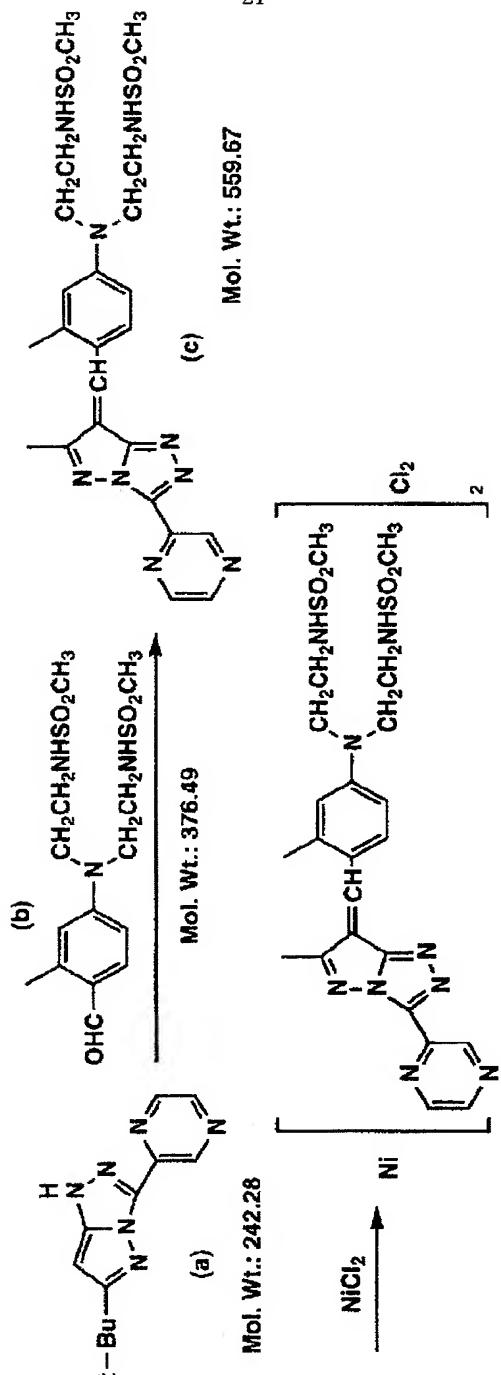
【0036】化合物(c) 2.0 gをメタノール20m1に懸濁攪拌し、これに塩化ニッケル6水和物0.50gをメタノール10m1に溶解した溶液を加えた。2時間加熱還流し、その後冷却すると金属光沢を有する緑色結晶が析出した。これをろ別し、メタノール20m1で氷冷下攪拌洗浄を2度繰返し、乾燥して、目的の金属錯体色素(例示色素D-11)を1.65g得た。

【0037】合成例2 (例示色素D-18の合成)

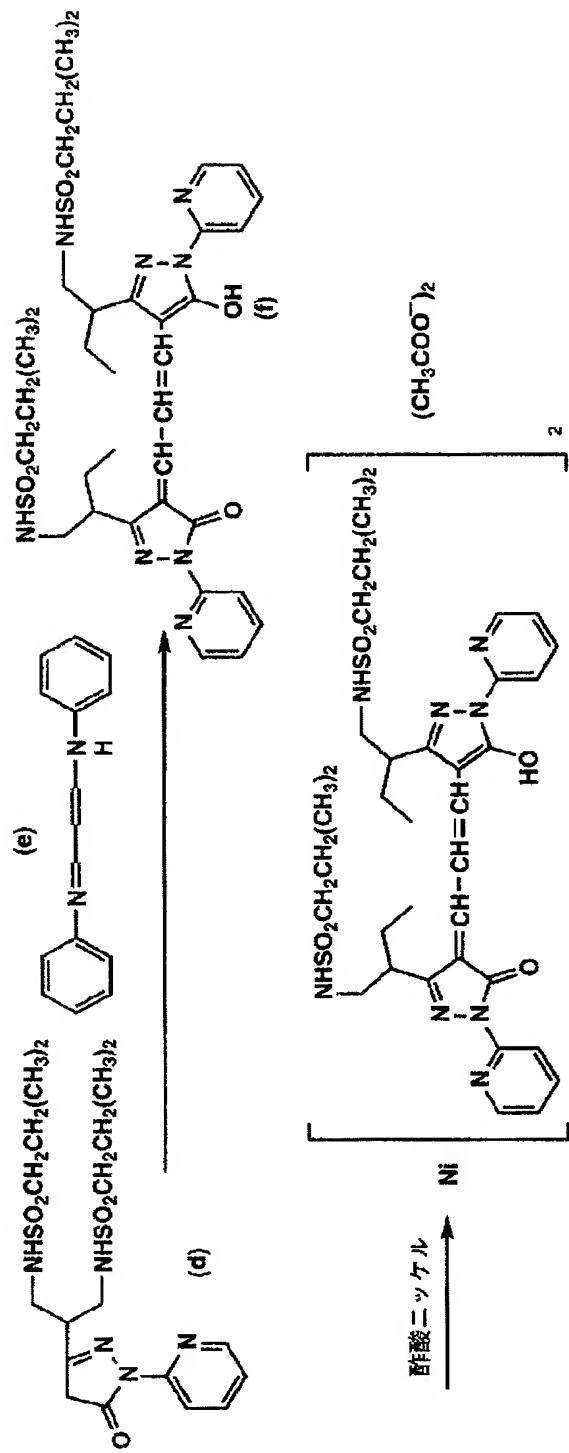
[0038]

【化12】

合成例1(例示色素D-11の合成)



合成例2(例示化合物D-18の合成)



【0039】100m1ナスフラスコ中に化合物(d)

6.3g、化合物(e)1.9g、DMF50m1を加え、室温で攪拌しながらここにトリエチルアミン1.7gを滴下する。一度完溶しそのまま室温で2時間攪拌する。析出した結晶をろ別し、アセトン洗浄し乾燥して4.7gの赤色結晶(化合物(f))を得た。NMRスペクトル、massスペクトルにより目的物であること

を確認した。

【0040】化合物(f)2.0gをメタノール20m1に懸濁攪拌し、これに酢酸ニッケル4水和物0.32gをメタノール10m1に溶解した溶液を加えた。30分加熱還流し、その後冷却すると金属光沢を有する緑色結晶が析出した。これをろ別し、メタノール20m1で氷冷下攪拌洗浄を2度繰返し、乾燥して、目的の金属錯

体色素（例示色素D-18）を1.35g得た。

【0041】本発明の一般式（1）、（2）及び（3）の色素を含有するインクは水系インク、油系インク、固体（相変化）インク等、種々に用いることができるが、水系インクを特に好ましく用いることができる。

【0042】水系インクは、本発明の色素の他に溶剤として水と水溶性有機溶媒を一般に使用する。

【0043】水溶性有機溶媒の例としては、アルコール類（例えは、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等）、多価アルコールエーテル類（例えは、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等）、アミン類（例えは、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等）、アミド類（例えは、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等）、複素環類（例えは、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシリピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）、スルホキシド類（例えは、ジメチルスルホキシド等）、スルホン類（例えは、スルホラン等）、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

【0044】上記のような水系インクには、色素を種々の分散機（例えは、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、ジェットミル、オングミル等）を用いて微粒子化す

るか、カプセル化するか、あるいは可溶である有機溶媒に色素を溶解した後に、高分子分散剤や界面活性剤とともにその溶媒系に分散させることができる。このような水系インクの具体的調製法については、例えは特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号等の公報に記載の方法を参照することができる。

【0045】油系インクは、本発明の色素の他に溶媒として有機溶媒を使用する。油系インクの溶媒の例としては、上記水系インクにおいて水溶性有機溶媒として例示したものに加えて、アルコール類（例えは、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、フルフリルアルコール、アニルアルコール等）、エステル類（エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、酢酸フェニルエチル、酢酸フェノキシエチル、フェニル酢酸エチル、プロピオン酸ベンジル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、ラウリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、ジエチルマロン酸ジエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ（2-メトキシエチル）、セバシン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジオクチル、ケイ皮酸-3-ヘキセニル等）、エーテル類（例えは、ブチルフェニルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ヘキシルエーテル等）、ケトン類（例えは、ベンジルメチルケトン、ベンジルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサン等）、炭化水素類（例えは、石油エーテル、石油ベンジル、テトラリン、デカリン、ターシャリーハミルベンゼン、ジメチルナフタリン等）、アミド類（例えは、N,N-ジエチルデカンアミド等）が挙げられる。

【0046】上記のような油系インクにおいて、色素はそのまま溶解させて用いることができ、また樹脂状分散剤や結合剤を併用して分散または溶解させて用いることができる。

【0047】このような油系インクの具体的調製法については、特開平3-231975号、特表平5-508883号等の公報に記載の方法を参照することができる。固体（相変化）インクは、本発明のインクの他に溶媒として室温で固体であり、かつインクの加熱噴射時には溶融した液体状である相変化溶媒を使用することができる。

【0048】このような相変化溶媒としては、天然ワッ

クス（例えば、密ロウ、カルナウバワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油、鯨ロウ、カンデリラワックス、ラノリン、モンタンワックス、オゾケライト、セレン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等）、ポリエチレンワックス誘導体、塩素化炭化水素、有機酸（例えば、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、チグリン酸、2-アセトナフトンベヘン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ジヒドロキシステアリン酸等）、有機酸エステル（例えば、上記した有機酸のグリセリン、ジエチレングリコール、エチレングリコール等のアルコールとのエステル等）、アルコール（例えば、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、エイコサノール、ドコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、ドセノール、ミリシルアルコール、テラセノール、ヘキサデセノール、エイコセノール、ドコセノール、ピネングリコール、ヒノキオール、ブチジオール、ノナンジオール、イソフタリルアルコール、メシセリン、テレアフタリルアルコール、ヘキサンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ヘキサデカンジオール、ドコサンジオール、テトラコサンジオール、テレビネオール、フェニルグリセリン、エイコサンジオール、オクタンジオール、フェニルプロピレングリコール、ビスフェノールA、パラアルファクミルフェノール等）、ケトン（例えば、ベンゾイルアセトン、ジアセトベンゼン、ベンゾフェノン、トリコサノン、ヘプタコサノン、ヘプタトリアコンタノン、ヘントリアコンタノン、ヘプタトリアコンタノン、ステアロン、ラウロン、ジアニソール等）、アミド（例えば、オレイン酸アミド、ラウリル酸アミド、ステアリン酸アミド、リシノール酸アミド、パルミチン酸アミド、テトラヒドロフラン酸アミド、エルカ酸アミド、ミリスチン酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N, N'-エチレンビスラウリン酸アミド、N, N'-エチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-メチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-エチレンビスベヘン酸アミド、N, N'-キシリレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ブチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミド、N, N'-システアリルセバシン酸アミド、N, N'-ジステアリルテレフタル酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミド、フェナセチン、トルアミド、アセトアミド、オレイン酸2量体/エチレンジアミン/ステアリン酸（1:2:2のモル比）のような2量体酸とジアミンと脂肪酸の反応生成物テラアミド等）、スルホンアミド（例えば、パラトルエンスルホンアミド、エチルベンゼンスルホンアミド、

ブチルベンゼンスルホンアミド等）、シリコーン類（例えば、シリコーンSH6018（東レシリコーン）、シリコーンKR215、216、220（信越シリコーン）等）、クマロン類（例えば、エスクロンG-90（新日鐵化学）等）、コレステロール脂肪酸エステル（例えば、ステアリン酸コレステロール、パルミチン酸コレステロール、ミリスチン酸コレステロール、ベヘン酸コレステロール、ラウリン酸コレステロール、メリシン酸コレステロール等）、糖類脂肪酸エステル（ステアリン酸サッカロース、パルミチン酸サッカロース、ベヘン酸サッカロース、ラウリン酸サッカロース、メリシン酸サッカロース、ステアリン酸ラクトース、パルミチン酸ラクトース、ミリスチン酸ラクトース、ベヘン酸ラクトース、ラウリン酸ラクトース、メリシン酸ラクトース等）が挙げられる。

【0049】固体インクの固体-液体相変化における相変化温度は60°C以上であることが好ましく、80~150°Cであることがより好ましい。

【0050】上記のような固体インクにおいて、加熱した溶融状態の溶媒に本発明の色素をそのまま溶解させて用いることができ、また樹脂状分散剤や結合剤を併用して分散または溶解させて用いることができる。

【0051】このような固体インクの具体的調製法については、特開平5-186723号、同7-70490号等の公報に記載の方法を参照することができる。

【0052】上記したような水系、油系、固体の各インクは、その飛翔時の粘度として40cps以下が好ましく、30cps以下であることがより好ましい。

【0053】上記インクは、その飛翔時の表面張力として 2×10^{-4} N/cm以上が好ましく、 3.0×10^{-4} ~ 8.0×10^{-4} N/cmであることがより好ましい。

【0054】本発明の色素は、全インク質量の0.1~25質量%の範囲で使用されることが好ましく、0.5~10質量%の範囲であることがより好ましい。

【0055】上記インクは、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ぼい剤、防錆剤等を添加することもできる。

【0056】上記インクは、その使用する記録方式に関して特に制約はないが、特にオンデマンド方式のインクジェットプリンタ用のインクとして好ましく使用することができる。

【0057】オンデマンド型方式としては、電気-機械変換方式（例えば、シングルキャビティ型、ダブルキャビティ型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウォール型等）、電気-熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット（登録商標）型等）、静電吸引方式（例えば、電界制御

型、スリットジェット型等)、放電方式(例えば、スパークジェット型等)などを具体的な例として挙げることができる。

【0058】請求項5の発明のポリマー粒子の水分散体は前記一般式(1)、(2)及び(3)で表される金属錯体色素を含有することを特徴としている。

【0059】本発明のポリマー粒子の水分散体は、前記本発明の金属錯体色素を含有するポリマーのサスペンションからなり、該サスペンションは各乳化法で製造することができる。

【0060】乳化法としては、各種の方法を用いることができる。それらの例は、例えば「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用展開 シーエムシー」の86ページの記載記載されている。本発明においては、特に、超音波、高速回転せん断、高圧による乳化分散装置を使用することができる。

【0061】超音波による乳化分散では、いわゆるバッチ式と連続式の2通りが使用可能である。バッチ式は比較的少量の作製に適し、連続式は大量の作製に適する。連続式では、たとえば、UH-600SR(株式会社エスエムテー製)のような装置を用いることが可能である。このような連続式の場合、超音波の照射時間は、分散室容積/流速×循環回数で求められることが可能である。超音波照射装置が複数ある場合は、それぞれの照射時間の合計として求められる。超音波の照射時間は3秒以上であり、3秒未満で乳化が完了するのであれば、超音波乳化分散装置を用いることはない。

【0062】また、照射時間が10,000秒以上であると、工程の負荷が大きく、乳化剤の再選択などにより乳化分散時間を短くすることが必要がある。従って、好ましくは、10~2,000秒である。

【0063】高速回転せん断による乳化分散装置としては、「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用展開 シーエムシー」の255~256ページに記載されているようなディスペラミキサー、同251ページに記載されているようなホモミキサー、同256ページに記載されているようなウルトラミキサーなどが使用できる。これらの分散装置は、乳化分散時の液粘度によって使いわけることができる。

【0064】これらの高速回転せん断による乳化分散機では、攪拌翼の回転数が重要である。ステーターとのクリアランスは通常0.5mm程度で、極端に狭くはできないので、せん断力は主として攪拌翼の周速に依存する。

【0065】周速が5m/s~150m/sであれば本発明の乳化・分散に使用できる。周速が遅い場合、乳化時間を延ばしても小粒径化が達成できない場合が多く、150m/sにするにはモーターの性能を極端に上げる必要がある。更に好ましくは20~100m/sである。

【0066】高圧による乳化分散では、LAB2000(エスエムテー社製)などが使用できるが、その乳化・分散能力は、試料にかけられる圧力に依存する。圧力は $9.8 \times 10^6 \sim 4.9 \times 10^8 \text{ Pa}$ が好ましい。また必要に応じて数回乳化・分散を行い、目的の粒径を得ることができ。圧力が低すぎる場合、何度乳化分散を行つても目的の粒径は達成できない場合が多く、一方圧力を $4.9 \times 10^8 \text{ Pa}$ にするためには、装置に大きな負荷がかかり実用的ではない。従って、更に好ましくは $4.9 \times 10^7 \sim 2.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ である。

【0067】これらの乳化・分散装置は単独で用いてもよいが、必要に応じて組合せて使用することも可能である。コロイドミルや、フォロージェットミキサなども単独では本発明の目的を達成できないが、本発明の装置との組合せにより、短時間で乳化・分散を可能にするなど本発明の効果を高めることが可能である。

【0068】また、本発明のポリマー粒子の水分散体は、上記の装置を用いるほか、いわゆる転相乳化によって製造することが可能である。

【0069】ここで、転相乳化は、上記ポリマーを、上記色素と共にエステル、ケトンなどの有機溶剤に溶解させ、必要に応じて中和剤を加えて該ポリマー中のカルボキシル基をイオン化し、次いで水相を加えた後、上記有機溶剤を留去して水系に転相することからなる。転相が完了した後、系を減圧下に加熱することにより、上記エステル、ケトン系溶剤を除去すると共に、所定量の水を除去して、所望の濃度を有する本発明のポリマー粒子の水分散体が得られる。

【0070】上記ポリマーとしては、その数平均分子量が500~100000であることが、印刷後のインクの耐久性及びサスペンションの形成性の点から好ましい。該ポリマーのガラス転移点(T_g)は、各種用いることが可能であるが、用いるポリマーのうち、少なくとも1種は T_g が10°C以上であることが好ましい。

【0071】上記ポリマーについては、その種類、物性などが例えば、POLYMER HANDBOOK第4版(JOHN WILEY&SONS, INC.)に記載されている。

【0072】具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸(メタクリル酸)エステル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、アルキド樹脂、マレイン酸樹脂、ウレタンゴム、ポリカーボネート、ナイロン、ポリウレタン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリホルムアルデヒド、エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0073】これらのポリマーは置換基を有していてもよく、その置換基は直鎖状、分岐、或いは環状構造をとっていてもよい。

【0074】上記特定の官能基を有するポリマーは、各種のものが市販されているが、常法によって合成することもできる。又、これらの共重合体は、例えば1つのポリマー分子中にエポキシ基を導入しておき、後に他のポリマーと縮重合させたり、光や放射線を用いてグラフト重合を行っても得られる。

【0075】請求項6、7の発明は、インクジェット記録用水系インクが前記ポリマー粒子の水分散体を含有していることを特徴としている。

【0076】本発明においては、前記ポリマー粒子の平均粒径が20～200nmであることが本発明の効果をより奏する点で好ましい。

【0077】インクジェット記録用水系インクは、インクジェット記録用のインクとして以外に、例えば、一般の万年筆、ボールペン、サインペン等の筆記具用のインクとしても使用可能である。

【0078】サスペンションを乾燥し、微粒の粉体を得ることもできる。得られた粉体は、電子写真のトナーなどにも使用可能である。

【0079】インクジェット記録用水系インクは、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、前述した従来公知の各種添加剤、例えば、多価アルコール類の様な湿潤剤、シリコーン系等の消泡剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、クロロメチルフェノール系等の防黴剤及び／又はEDTA等のキレート剤、又、亜硫酸塩等の酸素吸収剤等、防錆剤等を添加することもできる。

【0080】湿潤剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノノーブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ジエチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール及びそのエーテル、アセテート類、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物類、ジメチルサルフォキサイドの一種又は二種以上を使用することができる。これらの湿潤剤の添加量に特に制限はないが、上記インク中に好ましくは0.1～50質量%配合することができ、更に好ましくは0.1～30質量%配合することができる。

【0081】分散剤としては、特に制限されるものではないが、そのHLB値が8～18であることが、分散剤としての効果が発現し、サスペンションの粒子径の増大抑制効果がある点から好ましい。分散剤として市販品も使用することができ、例えば、花王（株）製の分散剤デモールSNB、MS、N、SSL、ST、P（商品名）が挙げられる。

【0082】分散剤の添加量に特に制限はないが、本発明のインクジェット記録用水系インク中に、0.01～10質量%配合されることが好ましい。該化合物の添加量が0.01質量%に満たないとサスペンションの小粒径化が困難であり、10質量%を超えるとサスペンションの粒径が増大したりサスペンション安定性が低下し、ゲル化するおそれがあるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0083】消泡剤としては、特に制限なく、市販品を使用することができ、例えば、信越シリコーン社製のKF96、66、69、KS68、604、607A、602、603、KM73、73A、73E、72、72A、72C、72F、82F、70、71、75、80、83A、85、89、90、68-1F、68-2F（商品名）等が挙げられる。

【0084】これら化合物の添加量は特に制限はないが、本発明のインクジェット記録用水系インク中に、0.001～2質量%添加されることが好ましい。該化合物の添加量が0.001質量%未満であるとインク調製時に泡が発生し易く、又、インク内での小泡の除去が難しく、2質量%を超えると泡の発生は抑えられるものの、印字の際、インク内でハジキが発生し印字品質の低下が起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0085】請求項6、7の発明のインクジェット記録用水系インクは、前述した、特にオンデマンド方式のインクジェットプリンタ用のインクとして好ましく使用することができる。

【0086】オンデマンド型方式としては、前述した如く、電気一機械変換方式（例えば、シングルキャビティ型、ダブルキャビティ型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウォール型等）、電気一熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット型等）、静電吸引方式（例えば、電界制御型、スリットジェット型等）、放電方式（例えば、スパークジェット型等）などを具体的な例として挙げることができる。

【0087】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0088】実施例1

50 表1に記載の組成を有する各インク組成物を用いて、イ

【0099】実施例2

ポリマーとして、ポリビニルブチラール（積水化学製BL-S、平均重合度：350）15g、本発明の金属錯体色素（化合物例D-1）10g、及び酢酸エチル150gをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内を窒素置換後、攪拌して上記ポリマー及び金属錯体色素を完全溶解させた。

【0100】引き続き、更に、分散剤として、ラウリル硫酸ナトリウム6g、水溶性ポリマーMP-203（クレ製）2gを含む水溶液150gを滴下して攪拌した後、超音波分散機（UH-150型、株式会社エスエムテー製）を用いて300秒間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去し、金属錯体色素を含有するポリマー粒子の分散体の試料No.10を得た。

【0101】以下、ポリマー、本発明の金属錯体色素、分散機を表2に記載の通りにした以外は、試料No.10と同様の操作により、ポリマー粒子の分散体の試料No.11～No.24を得た。

【0102】比較1：試料No.10において、本発明*

試料No.	色素		ポリマー				分散機	耐光性	色調
	色素番号	色素量	BL-S	S-3000	MP-203	PMMA			
10	D-1	10g	15g				UH-150	◎	○
11	D-4	12g	15g				UH-150	◎	○
12	D-6	8g	15g				UH-150	○	○
13	D-8	7.5g	15g				UH-150	◎	○
14	D-9	10g	10g	5g			UH-150	◎	○
15	D-11	10g	14g			1g	UH-150	○	○
16	D-14	10g	14g			1g	UH-150	◎	○
17	D-14	10g	15g				AG-03	◎	○
18	D-15	10g	15g				LAB2000	○	○
19	D-17	10g		15g			UH-150	○	○
20	D-18	10g			15g		UH-150	◎	○
21	D-19	10.5g				15g	AG-03	◎	○
22	D-20	10g	15g				LAB2000	○	○
23	D-21	10g	10g			5g	UH-150	○	○
24	D-23	8g		15g			UH-150	◎	○
比較例1	Solvent Red8	10g	15g				UH-150	○	△

【0108】表2中、

S-3000（ユーピロンS-3000）：三菱エンジニアリングプラスティクス製
PMMA：デルベット560F、旭化成製

実施例3

実施例2で得られたポリマー粒子の分散体を用い

ポリマー粒子の分散体試料No.10 80g
ジェチレングリコール 10g
グリセリン 9.8g
エマール20C（花王（株）製） 0.2g

からなる成分を混合し、得られた分散液を5ミクロンのフィルターによって濾過し、ごみ及び粗大粒子を除去してインクジェット用インクを得た。この水系インクを用い、市販のエプソン製インクジェットプリンター（型番

※AG-03：TKロボミックスAG-03型、特殊機化

工業製

LAB2000：エスエムテー製

※40

PM-800）でコニカフォトジェットペーパーPhoto like QP光沢紙（コニカ株式会社製）に印字
試料No.30を得た。

【0109】印字試料No.30において、実施例2で

得られたポリマー粒子の水分散体試料No. 10のかわりに試料No. 11～No. 24及び比較例1を10g用いた以外は印字試料No. 30と同様の操作により、印字試料31～44及び比較例2を得た。

【0110】得られた印字試料の耐光性と色調の評価結果を表3に示す。

(耐光性、色調の評価) 実施例2と同様に行った。

【0111】(平均粒径) コールターカウンターN 4

(コールター社製) を用いて、平均粒径を測定した。*

試料 No.	ポリマー粒子の水分散液	耐光性	色調	印字濃度	平均粒径(μm)	備 考
30	試料No.10	○	○	2.0	85	本発明
31	試料No.11	◎	○	2.1	97	本発明
32	試料No.12	◎	○	2.0	203	本発明
33	試料No.13	◎	○	2.2	83	本発明
34	試料No.14	◎	○	2.1	114	本発明
35	試料No.15	○	○	2.3	81	本発明
36	試料No.16	◎	○	2.1	82	本発明
37	試料No.17	◎	○	2.3	85	本発明
38	試料No.18	○	○	2.1	81	本発明
39	試料No.19	◎	○	2.2	83	本発明
40	試料No.20	○	○	2.1	87	本発明
41	試料No.21	◎	○	2.0	80	本発明
42	試料No.22	◎	○	2.1	83	本発明
43	試料No.23	○	○	2.2	102	本発明
44	試料No.24	◎	○	2.1	87	本発明
比較例 2	比較例2	○	△	1.3	82	比較例

【0114】

【発明の効果】実施例で実証した如く、本発明によるインク、ポリマー粒子の水分散体及びインクジェット記録※

* 【0112】(印字濃度) 前記エプソン製インクジェットプリンター(型番PM-800)を用い、前記と同じコニカフォトジェットペーパーにベタ印字を行い、25℃で24時間自然乾燥させた後、その光学濃度をマクベス濃度計(マクベス社製、品番RD918)で測定した。

【0113】

【表3】

※用水系インクは色画像の耐光性に優れ、良好な色再現性示し、且つ、色調に優れた効果を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 三浦 紀生

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

F ターム(参考) 2C056 FC01

2H086 BA55 BA59 BA60

4J039 BA38 BC06 BC33 BC34 BC44

BC50 BC51 BC52 BC53 BC54

BC55 BC56 BC59 BC65 BC66

BC74 CA06 EA35 GA24